Searching PAJ Page 1 of 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-153755

(43)Date of publication of application: 28.05.2002

(51)Int.Cl. B01J 23/89
B01D 53/94
B01J 23/58
F01N 3/08
F01N 3/0
// B01J 20/06

(21)Application number: 2000-353370 (71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV

LAB INC

(22)Date of filing: 20.11.2000 (72)Inventor: KAYAMA TOMOYUKI

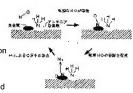
KIZAKI YOSHIMI

(54) CATALYST FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT AND METHOD FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent vain consumption of ammonia and decompose NOx by addition of a slight amount or without addition of ammonia at all.

SOLUTION: Without direct reaction of ammonia itself with NO, ammonia works like a catalyst to decompose NOx. NH3 molecule donates electron to NO adsorbed on a noble metal through the noble metal adjacent to the NH3 molecule. The electron goes to $2\pi^*$ orbital of NO and since the $2\pi^*$ orbital is antibonding orbital, N-O bond of NO is weakened. Consequently, NO becomes easy to be decomposed to N atom and O atom and N atom easily becomes N2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公開番号 特開2002-153755

(P2002-153755A) (43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

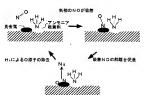
(51) Int.Cl.7		識別配号	FΙ		テーマコート*(参考)		
	23/89	ZAB	B01J	23/89		3G091	
B01D	53/94			23/58	A	4D048	
B 0 1 J	23/58		F 0 1 N	3/08	Α	4G066	
F 0 1 N	3/08				В	4G069	
				3/10	A		

	審查請求	未請求 請求马	頁の数8	OL	(全	7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顧2000-353370(P2000-353370)	(71)出顧人	000003	609			
			株式会社豊田中央研究所				
(22)出順日	平成12年11月20日(2000.11.20)	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番					
			地の1				
		(72)発明者	香山	智力			
		(1-),			馬水白	EM+±.	長湫字横道41番
						中央研	
		(70) Strutt.de			TLE.	17×10	ויאומער
		(72)発明者					
							長湫字橫道41番
				株式会	社豊田	日中央研	究所内
		(74)代理人	100081	776			
			弁理士	大川	宏		
							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物浄化用触媒及び窒素酸化物浄化方法 (57) 【要約】

【課題】アンモニアの浪費を防止するとともに、少量の アンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加す ることなしにNO。を浄化する。

【解決手段】アンモニア自身が直接的にNOI-作用することなく、触媒的に作用して $N_{\rm x}$ を浄化する。 $NH_{\rm a}$ 分子 は、降接する資金風を介して急を偏に吸費されているNO に電子を供与する。すると電子は $NOO2\pi^{-}$ 軌道に入り込み、 $2\pi^{-}$ 軌道は反結合性軌道であるためNOON-O 結合が弱められる。その結果、NOIセN原子と〇原子に解離し易くなり、N原子はNOC



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質 担体に担持してなることを特徴とする窒素酸化物浄化用 触媒。

【請求項2】 アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希 土類元素から選ばれるNo。 唆蔵材をさらに担持してなる こを等徴とする請求項1に記載の窒素酸化物浄化用触 は

[請求項3] 前記アンモニア吸着材はFe, Ni, Co及び Maから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする 請求項1~2のいずれかに記載の窒素酸化物浄化用触 做

【請求項4】 アンモニア自身が直接的にNOに作用する ことなく触媒的に作用して窒素酸化物を浄化することを 特徴とする窒素酸化物浄化力法。

【請求項5】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着さ せ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴 とする請求項4に記載の簽案酸化物沖化方法。

【請求項6】 窓素酸化物を水素及び炭化水素の少なく とも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したア ンモニア自身が直接的にNOに作用することなく触媒的に 作用して窒素酸化物を浄化することを特徴とする窒素酸 化物浄化方法。

【請求項7】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着させ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴とする請求項6に記載の窓表酸化物浄化方法。

【請求項8】 前記アンモニア扱着材はFe, Ni, Co及び Ngから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする 請求項5及び請求項7のいずれかに記載の窒素酸化物浄 化方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、アンモニアを利用 して窒素酸化物(以下、NO_x という)を還元浄化するNO 、浄化用触媒とNO。浄化方法に関する。

100021

【従来の技術】 発電所、各種化学工場あるいは自動車エンジンなどから排出されるN0。は、光化学スモッグや酸性肝の差に原因とされており、その効果が応転主段の開発が望まれている。これらN0。を含む排ガスは、多くの場合酸素を数容量%以上含むため、酸素存在下においてN0。を効率よく浄化できる処理法を用いる必要がある。

【0003】このような処理法として、例えば排ガスを アンモニアと接触させるアンモニア脱硝法が知られてい る。このアンモニアを還元利とするアンモニア脱硝法 は、排ガスに酸素が1容量か以上共存していてもアンモ ニアが60、と選択的に反応するため、70、神化率及び遭 元系の使用効率の点から有利な方法とされている。

【0004】このアンモニア脱硝法に用いられるアンモ

ニア脱硝酸媒としては、例えば「無媒講座 7 (基本工業 機媒反応) 」 (講談社発行) の第 248頁に記載されてい るようなV₂O₅-TiO₅機媒や、特問昭53-30995号公報に記載の機媒等が例示される。

[0005] ところがこのようなアンモニア展研触媒では、SF-10000/h 程度の小さい空間速度をもつガスの冷 化においてはない温度範囲であい活性が得られるが、これを超える空間速度の場合には充分な活性が得られない。そのため充分な活性を得ようとすると必要な触媒型はなった。

が多くなり、触媒装板が大型化するという欠点がある。 【0006】そこで特期平10-146528号公保には、アル ミナ (Al₂の) 担体に少なくともパラジウム (Pe) と亜 鉛 (Zn) を担持したアンモニア脱硝触線が開示されてい る。このアンモニア脱硝触線によれば、8V=10000/hを 超えるような高い空間速度衝域においても、300~400 ℃の低い理度で高い%0、神伝活性が得られる。したがっ て触媒盤が少なくても十分なNO。特化活性が得られ、触 媒装酸を小型化できるので自動車の排ガス沖化用触媒な アトレエに用いることができる。

【0007】しかしながらアンモニア説硝機様を用いる 場合には、NO₂ 量に見合う量以上のアンモニアの添加が 必要となり、過剰のアンモニアはそのまま排出されてし まうという不具合がある。

【0008】配硝機能を備えたアンモニア分解触媒としては、特開等5-14654号公報に配載の方法が既知である。この方法によれば、Nog。を接検達置すると同時に、還元剤として注入されたアンモニアが貴金属上でNO及びNogまで機化され、生成したNok Nfg の配硝度反応によってアンモニアが輸去されるので、アンモニアの排出を抑制することができる。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら排出が抑制されるとはいえ、特問平下146634号公報に記載の方法でもNO_x の浄化に寄与しない過剰のアンモニアが必要となり、アンモニアの浪費となる。

[0010] 本発射はこのような事情に鑑みてなされたものであり、アンモニアを触媒的に用いて $NO_{\rm g}$ を浄化し、これによりアンモニアの政費を防止するとともに、少量のアンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加することなしに $NO_{\rm g}$ を浄化することを目的とする。[0011]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のNO。 浄化用触媒の特徴は、アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなることにある。

【0012】この NO_x 浄化用触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材をさらに担持することも好ましい。

【0013】また本発明の10、浄化方法の特徴は、アンモニア自身が直接的に10に作用することなく触媒的に作用して10、を浄化することにある。

 $[0\ 0\ 1\ 4]$ さらに本発明のもう一つの NO_x 浄化方法の特徴は、 NO_x を H_x 及のHCOのかなくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したアンモニア自身が直接的 ENO_x に作用することなく触媒的に作用して NO_x を浄化することにある。

【0015】アンモニアはアンモニア吸着材に吸着させ、それが触媒的に作用することが望ましい。

【0016】また上記アンモニア吸着材は、Fe, Ni, Co 及びWaから選ばれる少なくとも一種であることが望ましい。

[0017]

【発明の実施の形態】 本発明の発明者らは、アンモニア とNO、との反応機構を鋭意研究した結果、アンモニア自 身が直接的にNO₂、に作用することなく触媒的に作用して NO₂ を浄化する反応を生じさせることに成功し、本発明 を完成した。

[0018] 本発明のNO_x 浄化用燥媒では、アンモニア 吸着材と貴金属と、を多孔質担体に担持している。以 下、NO_x としてNOを例にとり、反応機構を図1及び図2 を参照しながら説明する。

【0019】Ni。が排ガス中に存在すると、そのXile」は アンモニア吸着材に吸着される。一方、排ガス中のNilt 貴金属に吸養される。Ni。分子は孤立電子対をもち電子 供与体となり得る。よく知られている例は、プロトンへ の電子供与に見られるように電子受容体に対して電子を 直接供与する場合であるが、Ptなどの貴金属を介して電 子を供与することも可能である。

【0020】したがって図2に示すように、吸着された NB、分子は、隣接する食金属を介して食金属に吸着され ているNOに電子を供与する。すると電子はNO2元* 軌 道に入り込み、2元* 軌道は反結合性軌道であるためNO のN - の結合が弱められる。その結果、NOはN原子とO 原子に解離し退くなり、N原子はN。となって排出され、 の原子は排がス中のHC、CO、B。などの還元成分の酸化に 深巻される。

[0022] すなわち本祭明のMo。浄化用触媒及VMo。 浄化方法では、Ma。自体は変化せず触媒的に作用することでMo。を停化することができる。したがって少量のMi 。を存在させるだけでよく、Mi。を浪費することがない。またMi。は排ガス中に干め溶加してもよいし、反応 によって生成したMi。を用いることもできる。

[0023] このようなNH₅ の触媒的な作用は、Ptなど の貴金属が存在すれば起こり得るものであるが、還元反 応の反応場となる貴金属の近傍においてNH₅ が常にトラ ップされた状態にしておくことが好ましい。 【0024】そこで、本発明のNO_x 浄化方法には、アンモニア製膏材と、黄金属とを参孔質担体に担待してなる NO_x 浄化用触媒を用いることが望ましい。多孔質担体と しては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シ リカーアルミナ、ゼオライトなどが例示される。

[0025] アンモニア戦素材としては、NH。を吸着可能であれば用いることができるが、アンモニア競体を形成しやすいFe、NI、Co及びBusから遊ばれるひなくとも一種の金属が望ましい。これらの金属の総化物文は複合機化物などがアンモニア吸着材として最適である。このアンモニア吸着がの多孔質担体への担待過である。このアンモニア吸着がの多孔質担体への担待過に、担休1リットルに対して。10~40を原述が終ましい。この範囲より少ないとアンモニア吸着能がほとんど得られず、これより多く担待すると貴金属の活性が低下するようになる

【0026】黄金属としては、Pt, Pd, Rh, Irなどから 選ばれる少なくとも一部が例示され、多孔質排外 1 リッ トルに対して 0.1~10g 担持するのが好ましい。この範 囲より少ないとNO_x 浄化が回顧となり、これより多く担 持しても効果が飽和するとともにコストが増大する。

【0027】このNO_x 浄化用触媒の形状としては、ペレット状あるいはハニカム状など特に削限されず、従来の排ガス浄化用触媒と同様とすることができる。

【0028】本発明のNO_x 神化方法では、機能的に作用 するから少量でよいといっても、NI₈ を供給しなければ ならない。しかし自動車にンジッからの辨れて追用す る場合に、自動車にNI₈ ガスを搭載することは好ましく ない。そこで、H₂あるいは地などの還元ガスによってNO x を還元する際に生成するNI₈を用いることが望まし い。

【0029】 すなわち本発明のもう一つのNO。 浄化方法 では、NO。を出及びNFCの少なくとも一方からなる選売ガ スによって選売し、生成したNG。自身が直接がLNO。 作用することなく触媒的に作用してNO。を浄化してい る。したがってNH。を供給する必要がなく、NH。を貯蔵 し供給するボンベなどを搭載するのが不要となるので、 自動車の排ガス中のNO。 浄化に好適である。

[0030] このNO。浄化方法を実施する機能として は、上記した本発明のNO。浄化用触線にアルカリ金属、 アルカリ主衛を展及び舎土理元素から選ばれるNO。 吸蔵 材をさらに担持したものが望ましい。 換言すれば、この 機媒はNO。 嬰離還元型地線にさらにアンモニア吸着材を 担持したものともいうことができる。

[0031] NO。要願還元型触線はリーン雰囲気でNO。 数職材に受職され、リッチスパイクにより数職さ れているNO。対電元浄化される。そしてリッチスパイク に例えば近か含まれていると、NO。と地。との反応により NH。が生成し、これがNO。と直接反応してNO。を還元す る。そこできるにアンモニアの業材を担称していれば、 生成した NH_3 が上記したように触媒的に作用し、 NO_x の 還元効率がさらに増大する。

【0032】NO、 要厳材としては、K、Na、Li、Csなど のアルカリ金属、Na、Ca、Ma、Srなどのアルカリ金属、 L、Nd、Sc、Vなどの舎土頭元素から選択される少なく とも一種を用いることができる。このNO、 吸離材の担称 量は、多利買用体1リットルに対して0.05~2 モル程度 が望ましい、この範囲よりかないとNO。 の悪活知日難と なり、Ni。の生成も国際となる。またNO、 吸離材をこの 範囲より多く担持すると資金属がNO。 吸薬材で優われて 活性が低ドしてしまう。

[0033] なお、NO。を選売してNN。を生成する場合には、還元剂としてHLが特に好ましい。したがって排ガス中に良。を添加することが望ましいが、大来ボンベを搭載することも好ましくない。そこで水性ガスシフト反応によって排ガス中のCOLHLのをHLとCO。に改賞するCOシート触媒を上いることが好ましい。このCOシート触媒をしては、セリアあるいけなリアージルコニア固溶体などの酸素吸液能を有する担体に貴金属を担持したものが好適である。

[0034]また限。を生成させる他の方法として、エンジンの各気箭毎に設けられた触線に還元剤をパルス的に噴射することにより、排ガス中の N_Q との反応により N_{13} を生成させる方法を用いることもできる。

【0035】 【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体 的に説明する。

【0036】(比較例1) γ-Al₂0₃粉末 120g にPtを 1.0g とBaを 0.2モル担持したNO_x 吸蔵還元型触媒を比 較例100触媒とした。

【0037】 (実施例1) 比較例1の触媒に、硝酸鉄を 用いてFeをさらに 0.2g 担持して実施例1の触媒とし

【0038】(実施例2) 比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 0.2g 担持して実施例2の触媒とした。

【0039】(実施例3)比較例1の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに 0.2g担持して実施例3の触媒 トレ

【0040】(実施例4)比較例1の触媒に、硝酸マグネシウムを用いてMgをさらに 0.2g担持して実施例4の触媒とした。

【0041】<試験・評価>

(評価1) 各触域を評価接限にそれぞれ配置し、一般化 家業を含む酸素過剰雰囲気のモデルガスを入りガス温度 400℃で減過させて、No₂を吸騰させた。たにモデルガ スを水素ガスに切り替えて入りガス温度 400℃で流通さ せ、経過時間とともに生成した N₂の産を、触媒評価装 履を用いてそれぞれ測定した。N₂生成量の比較結果を図 3に示す。 【0042】N、生成量は0.01秒毎に測定しているが、モ デルガスを水素ガスに切り替えた瞬間と、切り替えから 0.10~0.20秒をとに、それを北外、生成のピークが観測さ れた。この二つのピークのうちでは、0.10~0.20秒後の 第2のピークがメインピークであった。また第1のピー クと同時に、NH,の生成が見られた。

[0043] (評価2) また各触線を評価装置にそれぞれ配置し、窓蒸元素の同位元素である 1⁵% から形成された一般化密素 (⁴⁵%) を含む無変過剰雰囲気のモデルガスを入りガス温度 400℃で減過させて、¹⁵%。を吸蔵させた。 次にモデルガスをNB₃ ガスに切り替えて入りガス温度 400℃で減過させた。この1⁴NB₃ は、質量数14の14 N元素のみから形成されている。

【0044】アンモニア脱硝反応は次式で示される。したがって、脱硝反応によって 18 N $_{\odot}$ が 13 N $_{\odot}$ で還元されるのなら、生成する 16 N $_{\odot}$ は 15 N $_{\odot}$ と 15 N $_{\odot}$ 1 14 N $_{\odot}$ 1 15 N $_{\odot}$ 1 14 N $_{\odot}$ 1 15 N $_$

【0 0 4 5】 $N0+NH_3$ + $1/40_2 \rightarrow N_2+3/2H_20$ そこで経過時間とともに生成した $^{15}N_2$ の意と、 $^{15}N^{14}NO$ 量を、触媒評価装置を用いてそれぞれ測定した。生成量 の比較結果を図4 及び図5 に示す。

[0.0.4.6] 関4及び図5からわかるように、生成した N_a には $^{10}N^4$ の代かりでな $^{10}N_a$ が多く含まれている。また、評価 1.2 同様に0.01秒単二と成量の報測を行ったところ、 $^{10}N_a$ 120、20秒後でも所定量生成して評価 1.2 類似したバターンを示しているのに対し、 $^{10}N^4$ 14れ初期に生成した後は金潔に被変して0.40秒後にはほとんどゼロとなっていた。

【0.047】 $^{16}N_{\odot}$ は $^{16}N_{\odot}$ どうしの反応によって生成したものであり、それが上記のように0.04秒後でも所定量生成している。また $^{16}N^{14}N^{15}N_{\odot}$ と $^{16}N_{\odot}$ と $^{16}N_{\odot$

【0048】つまり、初期には「NIII」が「NII」と反応するが、「NIII」が呼んだのアンモニア吸着材に吸着した後 が、「NIII」が呼んまだより反応さす。「NIII」の、から供 給された「NIII」のみからなる「NII」が多く生成していること から、吸着した「NIII」が無疑的に作用する反応が主流と なっていることが認められる。したがって、原価1の二 つのピークのうちメインビークであった第2のビーク は、第1のビークと同時に生成するNII」の触媒作用の効 果によるものである。

【0049】さらに実施例とうしを比較すると、Ni、Co などを根棒した方が¹⁰N₂の生成量が多いことから、アン モニア吸着材を担持することが翌ましいことがわかる。 【0050【比較例2】γ-Al₂0₃粉末 120g にPtを 1.0g と K を 0.2+ル 相特しため。 吸蔵速元型触媒を比 軟例 20 今歳後とした。

【0051】 (実施例5) 比較例2の触媒に、硝酸鉄を 用いてFeをさらに 0.2g担持して実施例5の触媒とし た。

【0052】(実施例6)比較例2の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 0.2g担持して実施例6の触媒とした。

【0053】(実施例7) 比較例3の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに 0.2g担持して実施例7の触媒 とした。

【0054】 (実施例8) 比較例2の触媒に、硝酸マグネシウムを用いて M_8 をさらに 0.2g 担持して実施例8の 触媒とした。

【0055】 <試験・評価>評価1と同様にしてN₂生成量を測定し、その比較結果を図6に示す。

【0056】図6より、NO_x 吸厳材としてKを担持した 場合には、実施例5~8のようにアンモニア吸着材を担 持した方がN_eの生成量が多いことが明らかである。

【0057】 (実施例9) 比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 1.0g担持して実施例9の触媒とした。

【0058】 (実施例10) 比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 2.0g担持して実施例10の触媒とした。

【0059】<試験・評価>評価1と同様にしてN2生成量を測定し、比較例1及び実施例2の触媒の結果とともにその比較結果を図7に示す。

【0060】図7からわかるように、Coの担持量が多く

なるほどN₂の生成量が増加している。これは、アンモニ ア吸着材が多いほど吸着するアンモニアが多くなり、そ のと表えられる。 のと考えられる。

[0061]

【発明の効果】 すなわち本発明のNO。冷化用触媒及びNO。冷化方法によれば、NR。自身が触媒的に作用してNO。 冷化方法によれば、NR。の使用量は僅かでよく、触媒上で生成したNR。を利用することもできる。したがってNR。の設費や雑出を大輔に抑制することができ、かつNR。ボンベなどを搭載する必要がないので、自動車排ガスなどのNO。を停止するのに最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の作用を示す説明図である。

【図2】NH。の電子供与を示す説明図である。

【図3】実施例及び比較例の触媒によるN2の生成量比を 示すグラフである。

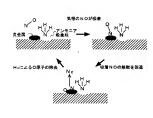
【図4】実施例及び比較例の触媒による¹⁵N₂ の生成量 比を示すグラフである。

【図 5】実施例及び比較例の触媒による 15 N 14 Nの生成量 比を示すグラフである。

【図 6 】実施例及び比較例の触媒による N_2 の生成量比を 示すグラフである。

【図7】実施例及び比較例の触媒によるN₂の生成量比を 示すグラフである。

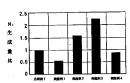
[図1]



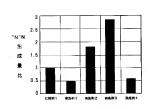
[図2]

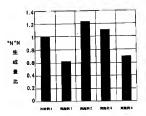


[図3]

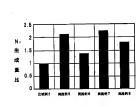


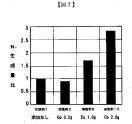






【図6】





フロントページの続き

FI デーマコート'(参考) B O 1 J 20/06 C B O 1 D 53/36 1 O 2 B ドターム(参考) 3G091 AA02 AB01 AB06 AB08 AB09 BA00 BA14 BA39 CA17 CA18 CA19 CB02 DA01 DA02 DA04 DB10 FB10 FB11 FB12 GA01 GA06 GA20 GB01X GB01Y GB02Y GB03Y GB03Y GB05W GB00W GB07W GB03Y GB10X GB107 GB16X HA11 HA18

4D048 AA06 BA01X BA01Y BA03X

BA14Y BA30X BA36X BA36Y BA37X BA37Y BA38X BA38Y

BA41X CD01 EA04 4G066 AA02B AA12B AA13B AA16B AA20C AA27B CA28 CA29

DA02 FA12 FA22 4G069 AA01 AA03 BA01B BC01A BC08A BC10A BC10B BC38A BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BC69A BC75B CA02 CA03 CA13